Über das Idryl.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt,**

Privat-Docent der Chemie an der Wiener Universität.

II. Abhandlung.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

In einer der k. Akademie am 19. Juli 1877 vorgelegten Abhandlung[1] beschrieb ich einen von mir im Stupp von Idria entdeckten Kohlenwasserstoff, dem ich den Namen Idryl gab. Die damals ausgeführten Analysen und Dampfdichtenbestimmungen des neuen, bei 110° schmelzenden Körpers[2] wie die Zusammensetzung seiner Pikrinsäureverbindung und des durch Oxydation mit Chromsäure erhaltenen Chinons liessen keinen Zweifel darüber, dass dem Idryl die Molecularformel $C_{15}H_{10}$ zukomme. Die damals angekündigte, ausführlichere Untersuchung dieser interessanten Verbindung hat eine Verzögerung erlitten, die namentlich durch die Schwierigkeit der Materialbeschaffung bedingt war, die aber auch in längerer Krankheit und vielfacher anderweitiger Inanspruchnahme ihren Grund hat.

Inzwischen haben auch Fittig und Gebhard,[3] und Fittig und Liepmann[4] diesen Kohlenwasserstoff studirt und namentlich dessen Verhalten bei der Oxydation untersucht.[5]

---

[1] Sitzungsber. der k. Akad. d. Wissensch. (Juliheft) 1877 und Ber. d. d. chem. Gesellsch. X. 2022.

Der Schmelzpunkt, den ich seinerzeit für das reine Idryl angab, ist hier ausdrücklich nochmals aufgeführt, nachdem im Referate über meine Arbeit im Jahresbericht von Städel irrthümlich 105° als solcher bezeichnet ist.

[3] Berichte d. d. chemischen Gesellsch. X, p. 2141 und Annal. d. Ch. u. Ph. 193, p. 142.

[4] Ber. d. d. chem. Ges. XII, 163 und Annal. d. Ch. u. Ph. 200, p. 1.

Zur Note des Herrn Fittig in dieser zweiten Abhandlung „über das Fluoranthen" habe ich zu bemerken, dass dieselbe in keiner Weise

Das Material zu vorliegender Untersuchung wurde nicht aus Stupp bereitet, sondern aus Stuppfett, einem Producte, welches viel ärmer an Quecksilber ist, als ersterer und bei der Verarbeitung von Stupp in Flammöfen erhalten wird. Die Trennung des Idryls von den übrigen Kohlenwasserstoffen geschah durch fortgesetztes Umkrystallisiren der Pikrinsäureverbindungen, wie dies bei der Untersuchung des Stupp beschrieben worden ist.[1]

Chlorverbindung.

Idryl wurde in Chloroform, worin es selbst in der Kälte in grossen Quantitäten leicht löslich ist, aufgenommen und ein Chlorstrom durch die Flüssigkeit geleitet. Diese bleibt anfangs ganz klar, bald aber findet plötzlich eine sehr starke Ausscheidung eines voluminösen gelblichen Niederschlages statt. Die Einwirkung des Chlors wurde etwa eine halbe Stunde fortgesetzt, wobei sehr viel Chlorwasserstoff entweicht und die Flüssigkeit sich erwärmt.

Nachdem die Masse über Nacht sich selbst überlassen war, wurde abfiltrirt, der Niederschlag mit Chloroform gewaschen und

---

durch mich provocirt war, nachdem meine Prioritätsreclamation nur Atterberg galt, welcher meine Arbeit übersehen zu haben schien, und dass Herr Fittig in der Nachschrift zu seiner ersten Abhandlung nicht, wie es in der Note heisst, „auf die wahrscheinliche Identität" des von ihm aufgefundenen Fluoranthens mit dem Idryl hinwies, sondern sagt, es sei „unzweifelhaft identisch" mit demselben, wie es ja auch nicht anders möglich war, nachdem unsere Beobachtungen in allen Punkten beinahe vollkommen übereinstimmten. Auf die übrigen Erörterungen Fittig's einzugehen, scheint mir überflüssig, nachdem jedem Leser der beiden Abhandlungen der Sachverhalt ohnedies klar sein muss.

[1] In der Absicht, grössere Quantitäten des Idryl darzustellen, erbat ich mir von der k. k. Bergdirection in Idria eine entsprechende Menge Stuppfett, von dessen Existenz ich erst durch einen Vortrag des k. k. Ministerialrathes v. Friese in der Fachgruppe der Berg- und Hüttenmänner des österreichischen Ingenieur- und Architectenvereines Kenntniss erhielt. Ich musste hienach annehmen, dass dieses ein vortheilhafteres Rohmaterial sein werde, als der Stupp. Im Verlaufe der Arbeit stellte sich heraus, dass das Stuppfett Kohlenwasserstoffe enthalte, welche ich im Stupp nicht auffinden konnte, und ich habe daher in Gemeinschaft mit Herrn M. v. Schmidt die systematische Untersuchung des Stuppfettes in Angriff genommen, die dem Abschlusse bereits sehr nahe ist.

schliesslich mit viel Alkohol gekocht, in dem er sehr schwer löslich ist.

Aus dem Chloroform waren beim Abdestilliren nur harzige Massen zu erhalten, die mit wenig Krystallen durchsetzt waren; dasselbe gilt von den alkoholischen Mutterlaugen.

Der Niederschlag besteht aus beinahe weissen Nädelchen, die bei 300° noch nicht schmelzen und welchen nach der Analyse die Formel eines Trichloridryls zukommt.

I. 0·3208 Gr. Substanz gaben 0·7163 Gr. Kohlensäure und 0·0622 Gr. Wasser.

II. 0·3826 Gr. Substanz gaben 0·5674 Gr. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_7Cl_3$
	I.	II.	
C	60·89	—	61·33
H	2·16	—	2·38
Cl	—	36·68	36·29
			100·00

Das Trichloridryl ist beinahe unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Benzol, während siedender Schwefelkohlenstoff und kochendes Xylol verhältnissmässig viel davon aufnehmen.

Bromverbindungen.

Eine kalt gesättigte Lösung des Kohlenwasserstoffes in Eisessig wurde mit einer Lösung von Brom in Eisessig versetzt, bis die Farbe des Broms selbst bei längerem Stehen und beim Erwärmen auf dem Wasserbade nicht mehr verschwand. Es entsteht sofort nach Zusatz von Brom ein reichlicher gelber Niederschlag, Bromwasserstoffsäure entweicht massenhaft. Die krystallinische Ausscheidung wird abfiltrirt, mit frischem Eisessig und Alkohol wiederholt gewaschen.

Aus diesem schwerstlöslichen Antheile der gebildeten Bromverbindungen wurde durch abwechselnd vorgenommenes Umkrystallisiren aus kochendem Xylol und Extrahiren mit grossen Mengen siedenden Alkohols, eine gelbe, in weichen Nadeln, unter dem Mikroskope vollkommen homogen erscheinende Substanz erhalten, welche bei 345° noch nicht schmilzt, und bei dieser

Temperatur nicht die geringste Spur von Zersetzung zeigt. Ihre Zusammensetzung entspricht der eines Tribromidryls.

I. 0·2335 Gr. Substanz gaben 0·3570 Gr. Kohlensäure und 0·0323 Gr. Wasser.

II. 0·4293 Gr. Substanz gaben 0·5725 Gr. Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_7Br_3$
	I.	II.	
C	41·69	—	42·15
H	1·54	—	1·64
Br	—	56·64	56·21
			100·00

Diese Verbindung ist in allen Lösungsmitteln noch schwerer löslich als die oben beschriebene Chlorverbindung.

Aus der essigsauren Mutterlauge schied sich erst, nachdem der grösste Theil des Lösungsmittels abdestillirt wurde, in der Kälte eine gelbe Substanz in aus lauter kleinen Kügelchen bestehenden Krusten aus, welche bei 112—114° schmilzt, aber selbst unter dem Mikroskope keine krystallinische Structur zeigt. Dieser Körper ist selbst in verdünntem Alkohol ziemlich leicht löslich, da aber für dessen Reinheit keine Sicherheit geboten war, wurde von dessen Analyse abgestanden. Aus den Mutterlaugen hievon schied sich wenig Harziges ab.

Aus dem Xylol und Alkohol, welche zur Reinigung des Tribromidryls verwendet worden waren, krystallisirten, nachdem ein Theil der Lösungsmittel abdestillirt war, Fractionen aus, deren Schmelzpunkt zwischen 180—190° lag.

Diese bestanden aus ziemlich grossen kugeligen Aggregaten von deutlich krystallinischem Gefüge. Durch Umkrystallisiren aus grossen Quantitäten Alkohol wird der Schmelzpunkt kaum merklich verändert, aus Eisessig erhält man Substanzen, die bei 202° schmelzen, welche bei weiterem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff sich bei 205° verflüssigen.

Diese Bromverbindung ist bereits von Fittig und Gebhard beschrieben worden und hat die Formel: $C_{15}H_8Br_2$. Die von diesen Forschern beobachteten Eigenschaften derselben fand ich vollkommen übereinstimmend mit denen meines Productes.

0·3653 Gr. Substanz gaben 0·3930 Gr. Bromsilber.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_8Br_2$
Br=45·79	45·98

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff.

Jodwasserstoff wirkt auf Idryl bei Gegenwart von amorphem Phosphor schon bei einer Temperatur von 180° ein. Die Röhren enthalten nach dem Erkalten eine auf der Jodwasserstoffsäure schwimmende Ölschichte. Diese wird abgenommen und mit Wasser gewaschen.

Nach einiger Zeit fängt das Öl an zu krystallisiren und ist namentlich, wenn es an einen kühlen Ort gebracht wird, bald fast vollständig erstarrt. Die geringe Menge flüssigen Productes wurde abgepresst und das Feste wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, woraus es in schönen Nadeln anschiesst. Der Schmelzpunkt dieses Hydroproductes liegt bei 76° Die Analyse beweist, dass es zwei Wasserstoffatome mehr enthält als das Idryl.

I. 0·1777 Gr. Substanz gaben 0·6125 Gr. Kohlensäure und 0·1090 Gr. Wasser.

II. 0·2038 Gr. Substanz gaben 0·7006 Gr. Kohlensäure und 0·1180 Gr. Wasser

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{15}H_{12}$
C	94·00	93·75	93·75
H	6·82	6·43	6·25

Dieser Kohlenwasserstoff, welcher auch durch längere Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Idryl, neben etwas flüssigem Öle erhalten werden kann, verbindet sich in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure zu einer in gelben bis rothen Nadeln krystallisirenden, ziemlich schwer löslichen Verbindung, deren Schmelzpunkt jenem der Idrylpikrinsäure sehr nahe liegt. Sie schmilzt bei 186°

Erhitzt man Röhren, welche mit Idryl, amorphem Phosphor und Jodwasserstoffsäure beschickt sind, auf 240—250°, so scheidet sich aus dem gebildeten Öle auch bei Winterkälte und längerem Stehen nichts Festes aus.

Nachdem das Öl etwas freies Jod enthielt, wurde es mit schwefliger Säure behandelt und dann mit gespannten Wasserdämpfen destillirt. Die Hauptmenge ging als schwach gelb gefärbtes Öl über, während eine geringe Menge schwarzer Schmiere in der Retorte zurückblieb. Es wurde mittelst Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und aus einem kleinen Retörtchen destillirt.

Bei der Destillation, welche zufällig in der Dämmerung ausgeführt wurde, zeigte es sich, dass das Öl Phosphor gelöst enthielt, indem die Dämpfe im Retortenhalse intensiv leuchtend waren. Um den Phosphor zu entfernen, wurde das Öl in ätherischer Lösung mit einer ammoniakalischen Silberlösung geschüttelt, diese von dem Silberniederschlag abfiltrirt, der Äther abgedunstet, und das rückständige Öl nach dem Trocknen mit Chlorcalcium abermals destillirt. Der Siedepunkt liess sich wegen der geringen Menge Substanz nicht genau bestimmen; bei Condensation der Dämpfe im aufsteigenden Röhrchen wurde er bei 309—311° beobachtet.

Es wurde das Destillat in zwei Partien aufgefangen und von jeder eine Analyse gemacht, welche zu dem übereinstimmenden Resultate führten, dass das flüssige Additionsproduct ein Octohydroidryl sei.

I. 0·1563 Gr. Substanz gaben 0·5156 Gr. Kohlensäure und 0·1387 Gr. Wasser.

II. 0·1773 Gr. Substanz gaben 0·5890 Gr. Kohlensäure und 0·1566 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{18}$
	I.	II.	
C	90·79	90·60	90·90
H	9·86	9·81	9·09

Vermischt man einige Tropfen dieses Kohlenwasserstoffes mit einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung und kocht, so färbt sich die Lösung rothgelb; bei genügender Concentration fällt beim Erkalten ein rothes Öl aus, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Diese Verbindung ist ziemlich unbeständig und scheint in verdünnteren Lösungen sich nicht zu bilden,

beziehungsweise beim Verdünnen der concentrirten zu zerfallen, denn hiebei geht die rothe Färbung der Lösung in eine gelbe über. Oxydationsversuche sollen mit diesen Hydroproducten noch ausgeführt werden, da es interessant wäre, zu ermitteln, ob hiebei dieselben Oxydationsproducte erhalten werden, wie sie Fittig und Gebhard beim Idryl selbst beobachteten.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure.

Der fein zerriebene Kohlenwasserstoff wird mit seinem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis vollständige Lösung stattfindet. Obwohl hiezu auch weniger Schwefelsäure ausreichen würde, so hat sich das angeführte Verhältniss doch als zweckmässig erwiesen, da bei Anwendung einer geringeren Quantität es viel Zeit erfordert, bis Alles gelöst ist und ein nicht geringer Theil des Kohlenwasserstoffes absublimirt. Die Masse färbt sich zuerst rothbraun, dann dunkelgrün; man giesst sie in Wasser und erhält so eine bräunlich gelbe, grün fluorescirende Lösung, die kochend mit kohlensaurem Blei gesättigt wird. Man filtrirt vom schwefelsauren Blei, wäscht mit heissem Wasser nach. Die Lösung des Bleisalzes ist jetzt hell-bernsteingelb. Sie wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei durch Filtration entfernt und die Lösung der freien Sulfosäure auf dem Wasserbade zu Trockene verdampft. Es bleibt ein syrupöser, mit Krystallen durchsetzter Rückstand zurück, der sehr stark sauer reagirt und im Exsiccator zu einer sehr harten spröden Masse eintrocknet, die aber noch ziemlich viel Asche bei der Verbrennung hinterlässt. Sie wird mit absolutem Alkohol extrahirt, das Unlösliche abfiltrirt und vom Filtrate der Alkohol abdestillirt. Diese Behandlung wird nochmals mit Alkohol und dann mit einem Gemische von Alkohol und Äther wiederholt, wodurch schliesslich eine aschenfreie Sulfosäure erzielt wird.

Diese stellt einen braungelben Syrup dar, der selbst nach einigen Monaten unter dem Exsiccator nicht fest wird und der sich selbst bei dem vorsichtigsten Trocknen, bei einer 100° nicht überschreitenden Temperatur zersetzt. Hiebei sind aromatisch riechende Dämpfe zu bemerken, und der Rückstand löst sich nicht mehr vollständig in Wasser. Es musste daher von der Analyse der freien Säure abgesehen werden, hingegen wurde eine Reihe

von Salzen derselben dargestellt und analysirt, woraus hervorgeht, dass die Säure eine Idryldisulfosäure ist.

Das Barytsalz wird durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Barium erhalten; beim Eindampfen scheidet es sich in gelblichen Flocken ab, die, wenn bis zur Trockene verdampft wird, in zusammenhängenden Krusten an den Gefässwänden haften. Unter dem Mikroskope erscheint das Salz krystallinisch. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Zur Analyse wurde es aus Alkohol umkrystallisirt, in dem es etwas schwer löslich ist, und zwar wurden zu den einzelnen Bestimmungen Fractionen verwendet, die nacheinander zur Abscheidung gekommen waren. Dass hiebei nahezu dieselben Zahlen gefunden wurden, beweist, dass ein einheitliches Product vorlag.

I. 0·3393 Gr. des bei 280° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei im Bajonettrohr 0·4566 Gr. Kohlensäure und 0·0567 Gr. Wasser.

II. 0·4073 Gr. Substanz gaben 0·3924 Gr. schwefelsaures Barium (Schwefelbestimmung).

III. 0·4160 Gr. Substanz gaben 0·1972 Gr. schwefelsaures Barium.

IV. 0·3316 Gr. Substanz gaben 0·1596 Gr. schwefelsaures Barium.

V. 0·3548 Gr. Substanz gaben 0·1702 Gr. schwefelsaures Barium.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{15}H_8(SO_3)_2Ba$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C =	36·70	—	—	—	—	37·11
H =	1·85	—	—	—	—	1·65
S =	—	13·23	—	—	—	13·19
Ba =	—	—	27·87	28·29	28·20	28·24

Das Salz verliert bei 250° sein Krystallwasser.

I. 0·4527 Gr. lufttrockener Substanz gaben ab 0·0367 Gr. Wasser.

II. 0·3851 Gr. lufttrockener Substanz gaben ab 0·0303 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_8(SO_3)_2Ba+2^1/_2H_2O$
I.	II.	
H_2O=8·11	7·87	8·49

Auf gleiche Weise, durch Sättigen der freien Sulfosäure mit kohlensaurem Kalk, wurde deren Kalksalz erhalten, welches dem Bariumsalz durchaus ähnlich ist.

0·3917 Gr. getrockneter Substanz gaben 0·1377 Gr. schwefelsaures Calcium.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_8(SO_3)_2Ca$
Ca=10·34	10·20

0·4661 Gr. lufttrockener Substanz verloren bei 230° 0·0744 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_8(SO_3)_2Ca+4H_2O$
H_2O=15·95	15·65

Das Cadmiumsalz wurde auf dieselbe Weise erhalten; es ist ein gelbes, unter dem Mikroskope krystallinisches Pulver.

0·8284 Gr. Substanz gaben 0·2258 Gr. Cadmiumoxyd.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_8(SO_3)_2Cd$
Cd=23·85	24·35

Das Salz wurde bei 180° getrocknet.

I. 1·0224 Gr. Substanz gaben ab 0·0910 Gr. Wasser.
II. 0·9082 „ 0·0798 „

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_8(SO_3)_2Cd+2^1/_2H_2O$
I.	II.	
H_2O=8·90	8·78	8·22

Das Kaliumsalz erhält man durch genaues Neutralisiren einer Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Kalium; es ist

ebenfalls unter dem Mikroskope als krystallisirt erkennbar, löslich in Alkohol.

0·4630 Gr. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1907 Gr. schwefelsaures Kalium.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_8(SO_3K)_2$
K=18·46	18·31

Das Krystallwasser kann schon bei 100° vertrieben werden.

0·4826 Gr. lufttrockener Substanz verloren 0·0196 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_8(SO_3K)_2+H_2O$
H_2O=4·06	4·05

Einwirkung von Kaliumhydrat auf das Kaliumsalz der Idryldisulfosäure.

Beim Verschmelzen des idryldisulfosauren Kaliums mit Kaliumhydrat färbt sich die Schmelze zuerst gelb, dann orange, schliesslich blutroth. Die alkalische Lösung zeigt eine sehr starke, der des Fluoresceïns sehr ähnliche Fluorescenz. Beim Ansäuern entwickelt sich sehr viel schweflige Säure.

Die saure Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand, welcher beim Abdestilliren desselben hinterbleibt, ist eine schwarze, spröde, nicht krystallinische Substanz, die durchaus keinen Erfolg bei der Untersuchung erwarten liess. Es wurde daher nur mit Zinkstaub destillirt, aber auch hiebei ist die Ausbeute an etwas gelbroth gefärbtem Anflug so gering, dass nicht einmal eine Schmelzpunktbestimmung des Körpers gemacht werden konnte.

Schmilzt man weniger lang, so erhält man beim Ansäuern einen schwarzen Niederschlag, der aber auch so unerquickliche Eigenschaften hatte, dass eine grössere Menge nicht dargestellt wurde, um das kostbare Material nicht auf so wenig Erfolg versprechende Reactionen zu opfern.

Einwirkung von Cyankalium auf idryldisulfosaures Kalium.

Das Salz wurde mit seinem gleichen Gewichte Cyankalium in Portionen von 7—10 Gr. in kleinen, schwer schmelzbaren Retorten erhitzt. Die Mischung wird braun; es geht zunächst Wasser über, und erst bei ziemlich hoher Temperatur destillirt ein röthlich gefärbtes, zähes Öl über, welches bald dickflüssiger und schliesslich zu einer undurchsichtigen Masse von teigiger Consistenz wird. Da auch etwas Ammoniaksalz übergeht, wurde das Cyanür, um es hievon zu befreien, wiederholt mit Wasser gewaschen und dann sich selbst überlassen.

Auch nach tagelangem Stehen wurde es nicht fest. Durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol konnte eine ganz geringe Menge einer in schönen, bernsteingelben, gut ausgebildeten Nadeln krystallisirenden Substanz isolirt werden, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 220° beobachtet wurde, der aber bei der vollständig reinen Verbindung noch höher liegen dürfte. Eine Untersuchung derselben war nicht möglich, da sie nur nebenbei in sehr untergeordnetem Masse bei der ohnehin keine besonders guten Ausbeuten liefernden Reaction auftritt. Ausserdem findet sich ebenfalls in sehr geringen Mengen eine schwach gelblich gefärbte, nicht krystallinische Substanz als schwerstlösliche, die wie die krystallisirte stickstoffhältig ist. Als Hauptmasse wird aber aus den alkoholischen Flüssigkeiten ein zähes, dunkles Öl erhalten, welches nicht in zur Analyse brauchbarer Form zu erhalten war, was um so bedauerlicher war, als die Reaction, wie aus Folgendem hervorgeht, möglicherweise nicht den normalen Verlauf genommen hat, nach welchem ein Dicyanür entstehen sollte.

In der Erwartung, es werde eine Idryldicarbonsäure entstehen, wurde das Cyanür mit wässeriger Kalilauge gekocht, wobei aber keine Ammoniakentwicklung stattfand, alkoholisches Kali führt dagegen bei lange fortgesetztem Kochen und grosser Concentration zu vollständiger Zersetzung des Cyanürs. Erhitzt man mit Ätzkali im Silbertiegel, so fängt ein lebhaftes Entweichen von Ammoniakdämpfen an, sobald die Schmelze kein oder nur wenig Wasser mehr enthält; gleichzeitig entweichen auch aromatische Dämpfe. Wird das Erhitzen zur rechten Zeit unterbrochen,

so ist die wässerige alkalische Lösung der Schmelze nur schwach braungelb gefärbt. Sie wird, da sie dann eine geringe Menge in Kalilauge Unlösliches enthält, filtrirt und mit Salzsäure angesäuert.

Es fällt ein voluminöser, graulich weisser Niederschlag heraus, der mit kaltem Wasser gewaschen wird. Zur Reinigung wird er in einer Lösung von kohlensaurem Natrium aufgenommen, worin er sich fast vollständig unter Aufbrausen löst, filtrirt und wieder mit Salzsäure gefällt. Der jetzt beinahe weisse Niederschlag wird nach dem Waschen mit Wasser in sehr verdünntem Alkohol kochend gelöst, aus welchem Lösungsmittel er beim Erkalten in Gestalt gelblich weisser Flocken herausfällt, die getrocknet ein krümmliches Pulver darstellen. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther und schmilzt bei 165°.

Bei der Analyse liefert es Zahlen, welche der Zusammensetzung einer Idrylmonocarbonsäure entsprechen.

I. 0·1259 Gr. Substanz gaben 0·3878 Gr. Kohlensäure und 0·0558 Gr. Wasser.

II. 0·1740 Gr. Substanz gaben 0·5210 Gr. Kohlensäure und 0·0727 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{10}O_2$
	I.	II.	
C	81·54	81·66	82·05
H	4·09	4·64	4·27

Für die Richtigkeit der Formel $C_{16}H_{10}O_2$ spricht vor Allem der Umstand, dass die Säure, wenn man sie mit Ätzkalk gemischt in einer Röhre erhitzt, ein Destillat liefert, welches alle Eigenschaften des Idryls zeigt. Hiebei ist die Ausbeute an Kohlenwasserstoff eine der theoretischen sehr nahe kommende, die Reaction verläuft so glatt, dass der Ätzkalk ganz weiss bleibt.

0·489 Gr. Säure lieferten 0·340 Gr. Kohlenwasserstoff, während nach der Gleichung

$$C_{16}H_{10}O_2 + CaO = C_{15}H_{10} + CaCO_3$$

0·397 Gr. zu erwarten waren.

Auch das Silbersalz entspricht derselben Formel.

Es wurde durch Fällung des idrylmonocarbonsauren Ammoniaks mit salpetersaurem Silber dargestellt. Der Niederschlag ist beinahe weiss, gegen das Licht ziemlich beständig, er wurde mit kaltem Wasser gewaschen, worin er nicht ganz unlöslich ist, und bei 100° getrocknet.

I. 0·2800 Gr. Substanz gaben 0·5851 Gr. Kohlensäure, 0·0671 Gr. Wasser und 0·0862 Gr. Silber.

II. 0·2806 Gr. Substanz gaben 0·0842 Gr. Silber

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_9O_2Ag$
	I.	II.	
C	=56·98	—	57·63
H	= 2·66	—	2·82
Ag	=30·78	30·01	30·51

Es entstehen also aus der Disulfosäure eine Monocarbonsäure, und wenn oben gesagt wurde, es sei möglicherweise die Umwandlung des idrylsulfosauren Kaliums in Cyanür keine normale gewesen, so ist dies dadurch gerechtfertigt, dass bei letzterem nicht entschieden werden konnte, ob es ein Di- oder Monocyanür ist.

Es muss daher die Frage offen bleiben, ob aus der Disulfosäure schon vorwiegend ein Monoderivat entsteht, oder ob dies erst bei der Behandlung des eventuell sich bildenden Dicyanürs mit Ätzkali geschieht, wobei ja die entstehende Dicarbonsäure Kohlensäure abspalten könnte. Diese letztere Anschauung würde dem Vorgang entsprechend sein, welchen Barth und Senhofer[1] beim Schmelzen von disulfobenzoesaurem Kalium mit ameisensaurem Kalium beobachteten, wobei bekanntlich nicht die zu erwartende Tricarbonsäure, sondern Isophtalsäure sich bildet.

Möglicherweise ist das flüssige Product das Monocyanür, während eine der beiden erwähnten festen Substanzen das Diderivat sein könnte; nicht unwahrscheinlich ist aber, dass auch eine sehr geringe Menge Pyren, welche dem Kohlenwasserstoff noch

[1] Ann. d. Chem. u. Pharm. 159, 217.

beigemengt war, da nicht das reinste Präparat speciell zu diesem Versuche verwendet worden ist, zur Bildung dieser, ihrer Menge nach unwesentlichen Nebenproducte Veranlassung gab.

Der bereits erwähnte, in Kalilauge unlösliche Körper, welcher vor dem Ausfällen der Säure mit Salzsäure abfiltrirt wurde, entsteht nur in ganz geringen Mengen und konnte daher nicht näher untersucht werden. Er krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, weissen Blättchen und schmilzt bei 246°.

Die Analyse, welche ausgeführt werden konnte, lieferte Zahlen, welche für die Formel $C_{30}H_{20}O_3$ recht gut stimmen.

0·1259 Gr. Substanz gaben 0·3878 Gr. Kohlensäure und 0·0558 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{20}O_3$ (?)
C = 84·24	84·11
H = 4·92	4·67

Aus den alkoholischen Mutterlaugen dieser Substanz krystallisirte, nachdem sie eingedampft waren, etwas Idryl aus, erkennbar an Krystallform, Schmelzpunkt und Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung.

Wie ich mich durch den Versuch überzeugte, entsteht der Kohlenwasserstoff durch Erhitzen des idryldisulfosauren Kaliums für sich ebenfalls und ist daher dessen Auftreten leicht durch die Annahme zu erklären, dass ein kleiner Theil dieses Salzes der Umsetzung mit Cyankalium entgeht.

Wird das Schmelzen des Cyanürs mit Kalihydrat länger fortgesetzt, so färbt sich die Masse intensiv roth; auch die wässerige Lösung der Schmelze hat eine intensive, einer Cochenillelösung ähnliche Farbe, und enthält etwas von dem beschriebenen indifferenten Körper suspendirt, der abfiltrirt wurde. Beim Ansäuern erhält man einen roth-violetten voluminösen Niederschlag, während die Lösung nur mehr schwach gefärbt ist; lässt man sie längere Zeit stehen, so wird sie farblos und es setzen sich noch mehr violette Flocken ab. Diese sind ein Gemenge der Monocarbonsäure mit dem Farbstoff. Durch Auflösen in kohlensaurem Natrium, worin der Farbstoff schwer löslich ist, gelingt eine

Trennung der beiden Substanzen nicht gut, da auch immer ein kleiner Theil des Farbstoffes in Lösung geht. Besser ist es, das Gemenge mit sehr verdünntem Alkohol zu kochen, wodurch im Wesentlichen nur Säure gelöst wird, während der Farbstoff als violett-rothes Pulver zurückbleibt. Die sehr geringen Spuren, welche bei richtiger Verdünnung des Alkohols davon aufgelöst werden, werden beim Aufkochen mit Blutkohle von dieser vollständig zurückgehalten, so dass die Reindarstellung der Säure auch in diesem Falle keine Schwierigkeiten macht. Der Farbstoff selbst konnte nicht untersucht werden, da ich nur etwa 0·2 Gr. davon besass